

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-109520

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl.⁵

H01F 1/22

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

7371-5E

審査請求 未請求 請求項の数10(全 15 頁)

(21)出願番号 特願平3-333899

(22)出願日 平成3年(1991)11月22日

(31)優先権主張番号 特願平3-231019

(32)優先日 平3(1991)8月19日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 茂呂 英治

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ディーケイ株式会社内

(72)発明者 宮内 泰治

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティー

ディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 複合軟磁性材料

(57)【要約】

【構成】 軟磁性金属粒子に非磁性金属酸化物を好ましくは、メカノフュージョンにより被覆し、この上に高抵抗軟磁性物質を同様の方法で被覆したコート粒子、あるいは軟磁性金属粒子を好ましくは、拡散コーティングにより表面に α -Al₂O₃等の拡散層を形成し、この上に高抵抗軟磁性物質をメカノフュージョンにより被覆したコート粒子を、ホットプレス、プラズマ活性化焼結等により加圧下焼結し、さらに好ましくはアニールして複合軟磁性材料を得る。

【効果】 軟磁性金属の特徴である高飽和磁束密度、高透磁率と、高抵抗軟磁性物質の特徴である高電気抵抗率とをともに有する複合材料が実現する。この際、軟磁性金属と高抵抗軟磁性物質の間に非磁性酸化物を介在させることによりコアロスが減少する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 軟磁性金属粒子間に高抵抗軟磁性物質の層が介在する複合軟磁性材料であって、前記軟磁性金属粒子と前記高抵抗軟磁性物質の層の界面に、非磁性金属酸化物の層が介在していることを特徴とする複合軟磁性材料。

【請求項2】 非磁性金属酸化物を介在させた状態で、前記軟磁性金属粒子と、前記高抵抗軟磁性物質とを加圧下焼結した請求項1に記載の複合軟磁性材料。

【請求項3】 予め、前記軟磁性金属粒子に、非磁性金属酸化物を被覆し、この軟磁性金属粒子に前記高抵抗軟磁性物質を被覆し、加圧下焼結した請求項2に記載の複合軟磁性材料。

【請求項4】 前記軟磁性金属酸化物の被覆の厚さが、 $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ である請求項3に記載の複合軟磁性材料。

【請求項5】 前記軟磁性金属粒子を酸素雰囲気中で熱処理し、この粒子表面に非磁性金属酸化物の拡散層を形成し、この軟磁性金属粒子に前記高抵抗軟磁性物質を被覆し、加圧下焼結した請求項2に記載の複合軟磁性材料。

【請求項6】 前記非磁性金属酸化物の拡散層の厚さが、 $3 \sim 300 \text{nm}$ である請求項5に記載の複合軟磁性材料。

【請求項7】 前記高抵抗軟磁性物質の被覆の厚さが $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ である請求項3ないし6のいずれかに記載の複合軟磁性材料。

【請求項8】 前記高抵抗軟磁性物質の被覆は、粒子間に機械的エネルギーを加えるメカノフュージョンによって施される請求項3ないし7のいずれかに記載の複合軟磁性材料。

【請求項9】 前記加圧下焼結がホットプレスまたはプラズマ活性化焼結である請求項2ないし8のいずれかに記載の複合軟磁性材料。

【請求項10】 前記加圧下焼結ののち、さらに酸素雰囲気中で熱処理する請求項2ないし9のいずれかに記載の複合軟磁性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特に磁心用の軟磁性材料として好適に用いられる複合軟磁性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】磁心等の軟磁性材料として、センダスト、パーマロイ等の金属軟磁性材料やフェライト等の金属酸化物軟磁性材料が知られている。

【0003】金属軟磁性材料は、高い飽和磁束密度と高い透磁率とを有するが、電気抵抗率が低いため、高周波数領域では渦電流損失が大きい。このため、高周波数領域での使用が困難である。

【0004】また、金属酸化物軟磁性材料は、金属軟

性材料に比べ電気抵抗率が高いため、高周波数領域にて渦電流損失が小さい。しかし、金属酸化物軟磁性材料は、飽和磁束密度が不十分である。

【0005】このような事情から、金属軟磁性材料および金属酸化物軟磁性材料の両者の欠点を解消した軟磁性材料として、飽和磁束密度および透磁率が高く、かつ電気抵抗率が高い複合軟磁性材料が提案されている。

【0006】例えば、特開昭53-91397号公報には、金属磁性材料の表面に高透磁率金属酸化物の被膜を形成した高透磁率材料、特開昭58-164753号公報には、酸化物磁性材料の粉末とFe-Ni系合金からなる金属磁性材料の粉末とを混合し、成形した複合磁性材料、特開昭64-13705号公報には、平均粒径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の軟磁性金属磁性粉体と、軟磁性フェライトとを含み、前記金属磁性粉体の粒子間に軟磁性フェライトが充填された状態とすることにより、前記金属磁性粉体の粒子を相互に独立させ、かつ前記軟磁性フェライト部分は連続体とするとともに、飽和磁束密度 B_s を $6.5 \sim 20 \text{kG}$ とした高磁束密度複合磁性材料が、開示されている。

【0007】これら各公報に記載されているものを含め、従来の複合軟磁性材料の焼結方法としては、ホットプレス焼結法、真空焼結法、雰囲気焼結法等の常圧焼結法等を使用している。そして、焼結温度は通常 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 程度であり、焼結時間は通常1時間以上必要とされる。

【0008】しかし、高温で1時間以上保持すると、金属軟磁性材料は、金属酸化物軟磁性材料の酸素によって酸化され、一方金属酸化物軟磁性材料は、還元されてしまう。この場合、例えば、還元性雰囲気中にて焼結を行なっても同様である。このため、金属軟磁性材料および金属酸化物軟磁性材料それぞれの特徴が失われ、飽和磁束密度および透磁率が高く、かつ電気抵抗率が高い複合軟磁性材料が実現できない。

【0009】そこで、本発明者らは特願平3-126850号において軟磁性金属粒子と、高抵抗軟磁性物質とをプラズマ活性化焼結した複合軟磁性材料を提案している。

【0010】より詳細には、軟磁性金属粒子に高抵抗の軟磁性物質を被覆した後、このコート粒子の集合体をプラズマ中におく。この場合、放電によって発生したガスイオンおよび電子等の荷電粒子は、コート粒子間の接触部を衝撃して浄化する。また、接触部における物質の蒸発も作用して、コート粒子表面には強い衝撃圧が加えられる。このため、コート粒子の高抵抗軟磁性物質の内部エネルギーが増加し、活性化する。

【0011】従って、焼結時間が短縮し、例えば、5分間程度で十分に焼結することができる。この結果、軟磁性金属粒子の酸化および高抵抗軟磁性物質の還元を防止でき、飽和磁束密度および透磁率が高く、しかも電気抵

抗率が高い複合軟磁性材料が実現する。しかし、電力損失(コアロス)の点で未だ不十分であり、その改善が望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、飽和磁束密度および透磁率が高く、電気抵抗率が高く、電力損失の少ない複合軟磁性材料を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】このような目的は下記

(1)~(3)、(5)、(6)、(8)、(11)~(14)の本発明によって達成される。そして、下記(4)、(7)、(9)、(10)の構成であることが好ましい。

【0014】(1)軟磁性金属粒子間に高抵抗軟磁性物質の層が介在する複合軟磁性材料であって、前記軟磁性金属粒子と前記高抵抗軟磁性物質の層の界面に、非磁性金属酸化物の層が介在していることを特徴とする複合軟磁性材料。

【0015】(2)非磁性金属酸化物を介在させた状態で、前記軟磁性金属粒子と、前記高抵抗軟磁性物質とを加圧下焼結した上記(1)に記載の複合軟磁性材料。

【0016】(3)予め、前記軟磁性金属粒子に、非磁性金属酸化物を被覆し、この軟磁性金属粒子に前記高抵抗軟磁性物質を被覆し、加圧下焼結した上記(2)に記載の複合軟磁性材料。

【0017】(4)前記軟磁性金属粒子に対する非磁性金属酸化物の被覆は、粒子間に機械的エネルギーを加えるメカノフュージョンによって施される上記(3)に記載の複合軟磁性材料。

【0018】(5)前記軟磁性金属酸化物の被覆の厚さが、0.02~1 μ mである上記(3)または(4)に記載の複合軟磁性材料。

【0019】(6)前記軟磁性金属粒子を酸素雰囲気中で熱処理し、この粒子表面に非磁性金属酸化物の拡散層を形成し、この軟磁性金属粒子に前記高抵抗軟磁性物質を被覆し、加圧下焼結した上記(2)に記載の複合軟磁性材料。

【0020】(7)前記軟磁性金属粒子はAlおよび/またはSiを含有する上記(6)に記載の複合軟磁性材料。

【0021】(8)前記非磁性金属酸化物の拡散層の厚さが、3~300nmである上記(6)または(7)に記載の複合軟磁性材料。

【0022】(9)前記非磁性金属酸化物は、Alおよび/またはSiの酸化物である上記(6)ないし(8)のいずれかに記載の複合軟磁性材料。

【0023】(10)前記軟磁性金属粒子の平均粒径が5~100 μ mである上記(2)ないし(9)のいずれかに記載の複合軟磁性材料。

【0024】(11)前記高抵抗軟磁性物質の被覆の厚

さが0.02~10 μ mである上記(3)ないし(10)のいずれかに記載の複合軟磁性材料。

【0025】(12)前記高抵抗軟磁性物質の被覆は、粒子間に機械的エネルギーを加えるメカノフュージョンによって施される上記(3)ないし(11)のいずれかに記載の複合軟磁性材料。

【0026】(13)前記加圧下焼結がホットプレスまたはプラズマ活性化焼結である上記(2)ないし(12)のいずれかに記載の複合軟磁性材料。

【0027】(14)前記加圧下焼結ののち、さらに酸素雰囲気中で熱処理する上記(2)ないし(13)のいずれかに記載の複合軟磁性材料。

【0028】

【作用】軟磁性金属粒子間に高抵抗軟磁性物質の層が介在し、かつこの軟磁性金属粒子と高抵抗軟磁性物質の層の界面に非磁性金属酸化物の層が介在した複合軟磁性材料を、軟磁性金属粒子と、金属酸化物等の高抵抗軟磁性物質とをホットプレスにより焼結して得る場合、軟磁性金属粒子と、高抵抗軟磁性物質との反応が起きる。例えば、Alおよび/またはSiを含有する軟磁性金属粒子を用いると、反応の結果、Al₂O₃、あるいはSiのみを含有する場合はSiO₂、などが生成し、これにより透磁率が低下し、電力損失が増大するなど特性が悪化する。

【0029】また、ホットプレスにかえて、プラズマ活性化焼結を行なっても、上記の反応は多少抑制されるが、完全には抑制できず、依然として特性は悪化する。

【0030】そして、特性悪化が上記のような反応生成物によって生じることは本発明者によってはじめて見出されたことである。

【0031】そこで、本発明では、上記の反応を防止するため、軟磁性金属粒子に予め非磁性金属酸化物を被覆するか、あるいは軟磁性金属粒子のうち特にAlおよび/またはSi等を含有するものではこれを予め熱処理して粒子表面に、Al₂O₃、等の非磁性金属酸化物の拡散層を形成するかし、このような非磁性金属酸化物を表面に有する軟磁性金属粒子と高抵抗軟磁性物質とを加圧下焼結して製造する。このように非磁性金属酸化物を介在させることにより、このものが反応抑制層としての役割を果し、金属軟磁性材料と金属酸化物等の高抵抗軟磁性物質との反応が防止される。

【0032】この結果、透磁率が高く、電力損失が小さいなど高特性のものが得られる。

【0033】特に、上記のうち、熱処理により拡散層を形成する場合、上記の反応抑制層は、緻密で、かつ薄い層とすることが可能となるため、磁気特性上有利となる。

【0034】さらに、本発明では、上記のように製造したものをアニールすることによって、透磁率、電力損失等の特性の向上を図ることができる。これは、上記の反

10

20

30

40

50

応抑制層が存在することによって、センダスト等の金属軟磁性材料とフェライト等の高抵抗軟磁性物質との反応が防止され、金属軟磁性材料、高抵抗軟磁性物質ともにアニールによる効果がそのまま得られるためと考えられる。すなわち、金属軟磁性材料では、主に歪除去により、また高抵抗軟磁性物質では主に例えば酸素量等の化学量組成が回復することにより特性向上の効果が得られる。

【0035】これに対し、非磁性金属酸化物の反応抑制層が存在しない場合には、上記のようなアニールを行なうと、金属軟磁性材料と高抵抗軟磁性物質とが反応して、かえって特性が低下してしまう。

【0036】なお、特開平3-180434号公報には、「ほぼ単一層を呈するフェライト粉末と金属系磁性粉末とを混合して成型接合用の型内に充填し、電圧印加により粒子間放電を起こさせながら加圧成型と放電・通電接合をほぼ同時に行わせて粒子同士が直接接合した複合体を得ることを特徴とするサーメット型フェライトの製造方法。」が開示されている。

【0037】しかし、このものでは、本発明とは異なり、非磁性金属酸化物をフェライトと金属系磁性材料との間に介在させる旨の記載はない。従って、焼結体とした場合にも、十分な密度とすることはできず、磁気特性等の特性においても十分ではない。

【0038】また、「釘宮等、粉体粉末冶金、37(1990)、333」および「釘宮等、粉体粉末冶金協会秋期講演予稿集(1989)、135」には、Fe-Si-Al磁性金属の窒素アトマイズ粉を空气中で熱処理して、粉体の表面全体に一樣な10~500nmの厚さを有する誘電体膜を拡散層として形成し、ホットプレス焼結を行なって、金属/誘電体ナノコン材料を得る旨が開示されている。

【0039】そして、このものは、高密度で、高い飽和磁束密度と高い電気抵抗を有することも記載されている。

【0040】しかし、本発明とは異なり、さらに高抵抗軟磁性物質を用いるものではない。すなわち、拡散層を高抵抗軟磁性物質との反応抑制層として用いる旨は示されていない。そして、磁性金属のみを焼結するので、特に電力損失の点で十分ではなく、特性上満足すべきものではない。

【0041】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成を詳細に説明する。

【0042】本発明の複合軟磁性材料は、軟磁性金属粒子間に高抵抗軟磁性物質の層が介在し、かつこの軟磁性金属粒子と高抵抗軟磁性物質の層の界面に非磁性金属酸化物の層が介在したものである。そして、好ましくは軟磁性金属粒子を非磁性金属酸化物で被覆するか、あるいは軟磁性金属粒子を酸素雰囲気中で熱処理して粒子表面

に非磁性金属酸化物の拡散層を形成するかしたのに対し、さらに、高抵抗軟磁性物質を被覆した後、加圧下焼結して製造される。

【0043】用いる金属粒子の材質は、軟磁性金属であれば特に制限がない。そして、金属単体でも合金でもよく、あるいは、これらを併用してもよい。なお、軟磁性金属とは、バルク状態での保磁力 H_c が0.5 Oe程度以下の金属である。

【0044】好適に用いられる金属としては、遷移金属または遷移金属を1種以上含む合金であり、例えば、センダスト等のFe-Al-Si系合金、スーパーセンダスト等のFe-Al-Si-Ni系合金、SOFMAX等のFe-Ga-Si系合金、Fe-Si系合金、パーマロイ、スーパーパーマロイ等のFe-Ni系合金、パーメンジュール等のFe-Co系合金、ケイ素鉄、Fe₂B、Co₂B、YFe₂、HfFe₂、FeBe₂、Fe₂Ge、Fe₂P、Fe-Co-P系合金、Fe-Ni-P系合金等が挙げられる。以上の中でセンダスト等、Fe-Al-Si系合金等のDO₂型結晶構造を有する合金は、後述の非磁性金属酸化物の介在効果がもっとも顕著で、Alが酸化されてアルミナとなる反応が抑えられる。また、磁気特性も良好なものとなる。

【0045】そして、上記の軟磁性金属粒子の磁気特性は、バルク体で測定した値で、飽和磁束密度 B_s が7~17 kG、保磁力 H_c が0.002~0.4 Oe、直流での初透磁率 μ_i が10000~100000であることが好ましい。

【0046】このような金属や合金を用いることにより、高い飽和磁束密度等の優れた軟磁気特性が得られる。

【0047】また、用いる軟磁性金属粒子の平均粒径は、5~100 μm が好ましい。平均粒径が小さくなると、金属が酸化しやすいため、磁気特性が劣化しやすい。平均粒径が大きくなると金属粒子内での渦電流損失が大きくなり、高周波数領域で透磁率の低下が大きくなる。なお、平均粒径は、レーザ散乱法によって測定した粒径のヒストグラム中、粒径の小さい方からの粒子の重量が、総重量の50%に達する50%粒径 D_{50} である。

【0048】本発明においてはこのような軟磁性金属粒子を予め非磁性金属酸化物で被覆することが好ましく、まずこの場合について説明する。

【0049】この被覆方法を適用することにより、軟磁性金属粒子と後述の高抵抗軟磁性物質との反応が抑えられ、電力損失の増大が防止される。用いる非磁性酸化物としては、軟磁性金属粒子と高抵抗軟磁性物質の反応を抑えることができるものならば種々のものが使用可能であるが、600~1000℃での酸化物生成自由エネルギーが-600 kJ/mol以下のものが好ましい。

【0050】このような非磁性金属酸化物としては、 α -Al₂O₃、Y₂O₃、MgO、ZrO₂、CaO

等、特に α -Al₂O₃、Y₂O₃が好ましい。

【0051】なお、本発明において、非磁性金属酸化物を構成する金属には、Si等の半金属元素を包含するものとする。

【0052】また、非磁性金属酸化物の被覆厚は0.02~1 μ mとすることが好ましい。非磁性金属酸化物被覆が薄すぎると、本発明の実効がなくなってくる。また厚すぎると磁気特性が低下してくる。

【0053】軟磁性金属粒子に、非磁性金属酸化物を被覆する方法には特に制限がなく、例えば、メカノフュージョン、無電解メッキ、共沈法、MO-CVD法、スパッタリング、蒸着等はいずれも使用可能である。また、場合によっては金属アルコキシド等を用いたゾルゲル法等によってもよい。

【0054】これらのうち、被覆条件や、粒子の形状等を制御でき、作業が用意であり、しかも均質かつ均一な連続膜が被覆でき、膜厚のコントロールが容易な点で、メカノフュージョンが好適である。

【0055】この場合、メカノフュージョンとは、複数の異なる素材粒子間に、所定の機械的エネルギー、特に機械的歪力を加えてメカノケミカル的な反応を起こさせる技術のことである。

【0056】このような機械的な歪力を印加する装置としては、例えば、特開昭63-42728号公報等に記載されているような粉粒体処理装置があり、具体的には、ホソカワミクロン社製のメカノフュージョンシステムや奈良機械製作所社製ハイブリダイゼーションシステム等が好適である。

【0057】これらのメカノフュージョン被覆装置7は、例えば図1に示されるように、粉体を入れたケーシング8を高速回転させて、粉体層6をその内周面81に形成するとともに、摩擦片91、かき取り片95をケーシング4と相対回転させ、ケーシング8の内周面81にて、粉体層6に、摩擦片91により圧縮や摩擦をかけ、同時にかき取り片95により、かき取りや分散や攪拌を行なうものである。

【0058】この場合、上記の装置にて、混合時間は20~40分程度、ケーシング8の回転数は800~2000rpm程度、温度は15~70℃程度とし、その他の条件は通常のものとする。なお、用いる非磁性金属酸化物粒子の平均粒径は、0.02~1 μ m程度であることが好ましい。

【0059】また、本発明においては軟磁性金属粒子を酸素雰囲気中で熱処理して粒子表面に非磁性金属酸化物の拡散層を形成する、いわゆる拡散コーティング法によることも好ましく、次にこの場合について説明する。

【0060】拡散コーティング法に好適に用いられる金属としては、前記の金属の中でも、Alおよび/またはSi等を含む合金であり、具体的には、センダスト等のFe-Al-Si系合金、スーパーセンダスト等のGe

-Al-Si-Ni系合金などが挙げられる。

【0061】この方法においても、前記の被覆する方法と同様に、拡散層を構成する酸化物は、600~1000℃での酸化物生成自由エネルギーが-600kJ/mol以下のものが好ましく、このような合金において、これを満足する α -Al₂O₃、SiO₂の生成が可能となるからである。

【0062】そして、なかでも、Alおよび/またはSiを1~20%、さらには2~15%含むものが好ましく、特にAlを3~7%含むものとするのが好ましい。Alのみ、またはAlおよびSiを含む合金では、 α -Al₂O₃を主成分とする拡散層が生成し、Siのみを含む合金では、SiO₂を主成分とする拡散層が生成する。この場合Alおよび/またはSiを上記含有量とすることにより、本発明この効果を奏する拡散層を得ることができる。

【0063】このときの拡散層の厚さは3~300nm、好ましくは10~150nmとすればよい。拡散コーティング法では、拡散層を薄く形成することが可能であり、被覆する方法に比べて、薄くても緻密な層の形成が可能となる。磁気特性の点からは薄い方が好ましいが、あまり薄すぎると、本発明の実効がなくなってくる。

【0064】また、本発明における拡散層は α -Al₂O₃、および/またはSiO₂、特に α -Al₂O₃を含有するものとするのが好ましく、これらの含有量が50%以上、通常80%以上であることが好ましい。

【0065】拡散層の厚さは、拡散層の酸素ガス分析により推定することができ、オージェ分光分析法(AES)、X線光電子分光法(ESCA)、2次イオン質量分析法(SIMS)、透過型電子顕微鏡(TEM)観察などによって確認することができる。

【0066】また、拡散層の組成、 α -Al₂O₃等の含有量は元素分析によって求めることができ、X線回折等によってその組成を同定することができる。

【0067】拡散コーティング法における熱処理温度は200~1000℃、好ましくは500~800℃、熱処理時間は、この温度を保持して1分~5時間、好ましくは10分~60分とするのがよい。また、通常、熱処理は空気中に行なうが、酸素の全ガスに占める割合が1vol%以上の酸素雰囲気中に行なえば特に制限はない。

【0068】他方、非磁性金属酸化物を被覆するか、あるいはこの拡散層を形成した軟磁性金属粒子を被覆する高抵抗軟磁性物質は、高抵抗のもので、しかも焼結によって軟磁気特性が向上するものであれば特に制限はない。ここに、高抵抗とは、バルク体で測定した電気抵抗率 ρ が10²Ω·cm程度以上のことである。なお、 ρ が10²Ω·cm未満では高周波数領域での渦電流損失が大となる。

【0069】このような高抵抗軟磁性物質としては、各種軟磁性フェライトや窒化鉄が好ましい。そして、軟磁

性フェライトとしては、例えば、Liフェライト、Mn-Znフェライト、Mn-Mgフェライト、Ni-Znフェライト、Cu-Znフェライト、Ni-Cu-Znフェライト、Mn-Mg-Cuフェライト、Mg-Znフェライト等が挙げられる。このうち、高周波数特性が高い点で、Ni-Znフェライト、Ni-Cu-Znフェライト等のNi系フェライトが好ましい。なお、各種軟磁性フェライトや窒化鉄等の高抵抗軟磁性物質は、通常1種のみ用いられるが、場合によっては2種以上併用してもよい。

【0070】また、用いる高抵抗軟磁性物質原料の平均粒径は、0.01~2 μ mが好ましい。平均粒径が小さくなると製造コストが高くなり、しかも粉体が非常に取扱いにくく、成形が困難となってくる。平均粒径が大きくなると金属粒子を被覆する場合、膜厚のコントロールが困難である。また、磁気特性は、バルク焼結体で測定した値で、飽和磁束密度Bsが2~6 kG、保磁力Hcが0.1~5 Oe、周波数100 kHzでの初透磁率 μ_i が1000~10000、電気抵抗率 ρ が $10^2 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 特に $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。

【0071】本発明では、軟磁性金属粒子と高抵抗軟磁性物質とを非磁性金属酸化物を介在させた状態で加圧下焼結するが、この高抵抗軟磁性物質を、非磁性金属酸化物を被覆した軟磁性金属粒子に被覆することが好ましい。

【0072】高抵抗軟磁性物質を被覆する方法には、特に制限はなく、メカノフュージョン、無電解メッキ、共沈法、MO-CVD法等はいずれも使用可能であるが、特に前述のメカノフュージョン法が好ましい。

【0073】軟磁性金属粒子上の非磁性金属酸化物の表面を被覆する高抵抗軟磁性物質層の被覆厚みは通常0.02~10 μ m、好ましくは0.1~5 μ m程度とする。

【0074】この後、これらコート粒子を用い、加圧下焼結を行なって、非磁性金属酸化物粒子間ないし表面に、前記高抵抗軟磁性物質の介在層を形成し、本発明の複合軟磁性材料を得る。

【0075】具体的には、プラズマ活性化焼結法、ホットプレス法(HP)、熱間静圧プレス法(HIP)等によって加圧下焼結すればよい。なかでも、プラズマ活性化焼結法、ホットプレス法によることが好ましい。

【0076】プラズマ活性化焼結では、予め非磁性金属酸化物を被覆して軟磁性金属粒子に高抵抗軟磁性物質を被覆したコート粒子の集合体をプラズマ中におき、コート粒子を活性化させた後、焼結を行なう。

【0077】この場合、プラズマ発生方式、用いるプラズマ活性化焼結装置等に特に制限はないが、好適例として、図2に示されるプラズマ活性化焼結装置10を用いて説明する。

【0078】まず、装置10の型枠14内のパンチ13、13間に、前記のコート粒子15を入れる。次いでパンチ13、13にてプレスし、真空中にて、電極12、12間に電流を流してプラズマを発生させた後、通電電流を流して焼結する。なお、プラズマ発生電流には、通常、パルス幅 $20 \times 10^{-3} \sim 900 \times 10^{-3}$ 秒程度のパルス電流を使用する。

【0079】より詳細なメカニズムは下記のとおりである。

10 【0080】電極12、12間に印加したパルス電圧が所定の値に達すると電極とコート粒子の接触面およびコート粒子相互の接触面は絶縁破壊を起こし放電を行なう。このときコート粒子は、陰極から飛び出した電子と、陽極で発生したイオン衝撃とによって表面は十分に浄化される。また、スパークによる放電衝撃圧力が粒子に加わる。そして、この放電衝撃圧力は粒子に歪を与え、原子の拡散速度を助長する。

20 【0081】後続の通電電流によるジュール熱は、接触点を中心に広がり、コート粒子の高抵抗軟磁性物質を塑性変形しやすくする。特に、接触部の原子は活性化され移動しやすい状態にあるため、コート粒子に200~500 kg/cm²程度の圧力を加えただけで粒子間隙は接近し、原子は拡散を始める。

【0082】また、電界が存在するため、金属イオンは電気的にも容易に移動する。

【0083】この結果焼結時間が短縮化し、非磁性金属酸化物の介在効果がより高まり、軟磁性金属粒子の酸化および高抵抗軟磁性物質の還元を防止できる。

30 【0084】このようなプラズマ活性化焼結における諸条件は、通常下記のとおりである。

プレス圧力：200~2500 kg/cm²程度

プラズマ発生時間：1~3分程度

プラズマ雰囲気： $10^{-3} \sim 10^{-5}$ Torr

焼結時の最高温度：600~1200℃程度

最高温度での保持時間：1~10分程度

通電電流：1500~3000 A程度

【0085】なお、以上の説明は、1例であり、このほか、雰囲気としては、Ar等の不活性ガス、酸素分圧をコントロールしたN₂ガス等でもよく、その他の諸条件も使用する装置、プラズマ発生方式等により適宜選択される。また、場合によっては、空気等の酸素雰囲気中で上記操作を行なってもよい。

【0086】また、ホットプレス法では、同様にコート粒子を用い、焼結を行なうが、圧力200~2500 kg/cm²程度、温度600~1200℃程度の条件とすればよく、焼結時間は、この温度で10分~2時間保持するものとすればよい。

50 【0087】また焼結雰囲気には特に制限はなく、真空中、空気等の酸素雰囲気、Ar等の不活性ガス、N₂ガス等のいずれであってもよい。

【0088】このように、加圧下焼結することによって、不要な反応を起こすことなく、緻密なものとしてすることができる。すなわち、フェライト等の高抵抗軟磁性物質では粒子成長により焼結が進行し、一方、センダスト等の金属軟磁性材料では塑性変形が生じ、これらにより充填密度の高い焼結体を得られる。焼結体の相対密度としては95%以上が得られる。

【0089】また、本発明では、上記のように高抵抗軟磁性物質の被覆を形成した軟磁性金属粒子を加圧下焼結することが好ましいが、場合によっては、両粒子を混合して加圧下焼結してもよい。

【0090】このようにして得られた本発明の複合軟磁性材料は、前記のように、軟磁性金属粒子の間に、非磁性金属酸化物の層と高抵抗軟磁性物質の層とが介在する構造として形成されている。

【0091】この場合、高抵抗軟磁性物質の介在層と、軟磁性金属粒子との体積比は1:99~30:70程度であることが好ましい。また、非磁性酸化物の介在層と*

飽和磁束密度Bs: 5~15 kG程度

保磁力Hc: 0.05~2 Oe程度

初透磁率 μ_i (100kHz): 50~5000程度

電気抵抗率 ρ : $10^2 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度

電力損失(0.1mT, 100kHz): 350~3000 kW/m³程度

(0.1mT, 10kHz): 5~1000 kW/m³程度

【0095】また、本発明では、さらに焼結後、酸素雰囲気中で熱処理、すなわちアニールすることが好ましい。

【0096】酸素雰囲気としては、通常空気とすることが操作上好ましいが、酸素を1 vol%以上含むガスであれば特に制限はない。また、熱処理温度は焼結温度より低めのものとすればよく、400~1000℃、好ましくは500~800℃とすればよい。また熱処理時間はこの温度で10分~5時間、好ましくは15分~2時間保持する条件とすればよい。

【0097】このような熱処理を行なうことにより、軟磁性金属材料の歪除去とフェライト等の高抵抗軟磁性物質の酸素欠乏量の補填が行なわれ、さらに特性の向上を図ることができる。この結果、初透磁率 μ_i (100kHz): 50~1000程度、電力損失(0.1mT, 100kHz): 350~2000 kW/m³程度、電力損失(0.1mT, 10kHz): 5~1000 kW/m³程度とすることができる。

【0098】本発明の複合軟磁性材料は、磁心、特に高周波電源用のコモンモードチョークコイルやトランス等の高周波用磁心の軟磁性材料として好適であり、このほか各種磁気ヘッド、高精度度用CRT用磁心等の軟磁性材料としても用いることができる。

【0099】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

* 軟磁性金属粒子との体積比は、被覆法によるとき、0.1:99.9~30:70程度、拡散コーティング法によるとき0.12:99.98~1:99程度であることが好ましい。なお、本発明の複合軟磁性材料中における軟磁性金属粒子の平均粒径は、原料粒子のそれと対応し、5~100 μm 程度である。

【0092】なお、介在層構成成分として、高抵抗軟磁性物質に加え、非磁性物質のみを用いる場合には、複合軟磁性材料の透磁率および飽和磁束密度が磁性物質に比較して低くなってしまうため、本発明のようにすぐれた磁気特性を得ることができない。

【0093】この場合、焼結後の介在層が磁性をもっていることを確認するには、例えば、電子顕微鏡にてスピンを観測したり、あるいはビッター法等により磁区を観察したりすればよい。

【0094】本発明の複合軟磁性材料は、下記に示される諸特性を有する。

【0100】実施例1

下記の軟磁性金属粒子と、非磁性金属酸化物と、高抵抗軟磁性物質とを用意した。

【0101】軟磁性金属粒子

組成(重量%): Fe₈₀Si₁₀Al₁₀

Bs: 11 kG

Hc: 0.1 Oe

μ_i (直流): 30000

平均粒径: 87 μm

【0102】非磁性金属酸化物

α -アルミナ

平均粒径: 0.2 μm

【0103】高抵抗軟磁性物質

Ni-Znフェライト(共沈法)

Bs: 3 kG

Hc: 2 Oe

μ_i (100kHz): 2000

ρ : $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$

平均粒径: 0.02 μm

【0104】この場合、Bs測定はVSM、Hc測定はB-Hトレーサー、 μ_i 測定はLCRメーターを用いて行なった。そして、 ρ 測定は四探針法にて行なった。なお、前記のBs、Hc、 μ_i および ρ は、それぞれ、バルク体で測定した値であり、高抵抗軟磁性物質の場合には、焼結後の値である。

50 【0105】次いで図1に示される装置にてメカノフュ

ーションにより、前記の軟磁性金属粒子の表面を非磁性金属酸化物で被覆し、さらにこの上に高抵抗軟磁性物質を被覆し、コート粒子を得た。この場合、軟磁性金属：金属酸化物：高抵抗軟磁性物質の重量比は193：1：6である。また、メカノフュージョンに際しては、上記した回転ケーシング内周面にて、粉体を圧縮およびかきとる方式で行ない、非磁性金属酸化物では混合時間40分、回転等1500 rpm、高抵抗軟磁性物質では、混合時間30分、回転数1500 rpmとした。

【0106】この場合、被覆層の厚みは非磁性金属酸化物0.2 μm 、高抵抗軟磁性物質1 μm であった。

【0107】次いで、図2に示されるプラズマ活性化焼結装置10を用いてプラズマ活性化焼結を行ない、本発明の複合軟磁性材料（サンプルNo. 1）を得た。

【0108】プラズマ発生方式および焼結条件は下記のとおりである。

プラズマ発生方式：パルス幅30 msecのパルス電流

プレス圧力：2000 kg/cm²

プラズマ発生時間：1分

プラズマ雰囲気：10⁻³ Torr

焼結時の最高温度：700℃

最高温度での保持時間：1分

電流：2000 A

焼結雰囲気：5×10⁻⁵ Torr

【0109】得られたサンプルNo. 1の表面の磁区構造

を観察したところ、介在層のうち、高抵抗軟磁性物質の層は磁性を有していることが確認された。なお、焼結体は、外形16 mm×内径6 mm×厚さ4 mmのトロイド体とした。

【0110】上記において、比較のため、非磁性酸化物の被覆を設けない他は上記と全く同一の条件で、高抵抗軟磁性物質の被覆とプラズマ活性化焼結を行ない、サンプルNo. 2を得た。

【0111】また、前記のメカノフュージョンによるコート粒子をホットプレス焼結して、本発明の複合軟磁性材料（サンプルNo. 3）を得た。焼結温度は800℃、保持時間は1時間、圧力は2 t/cm²とした。焼結雰囲気は真空中（5×10⁻³ Torr）とした。

【0112】さらに、前記の軟磁性金属粒子に、膜厚2 μm の水ガラスコートを施し、5 t/cm²の圧力にて、80℃で加圧して圧粉体（サンプルNo. 4）を得た。

【0113】得られたサンプルNo. 1～No. 4に対し、Bs、Hc、 ρ およびコアロスを測定した。結果は表1に示されるとおりである。

20 【0114】また、サンプルNo. 1～No. 3の焼結体に対し、650℃で1時間、空気中で熱処理（アニール）を行なった。このアニール後のサンプルについて、コアロス（100 kHz）の測定結果を表1に併記する。

【0115】

【表1】

表 1

サンプル No.	金属酸化物 (焼結法)	BS (kg)	Hc (Oe)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	コ ア ロ ス 10kHz	50kHz	(kW/m ²) 100kHz	100kHz (アニール後)
1 (本発明)	Al ₂ O ₃ (高活性化)	9	1.0	10 ⁵	20	250	800	600
2 (比較例)	—	9	1.5	10 ³	80	1000	3500	4500
3 (本発明)	Al ₂ O ₃ (ホットプレス)	9	1.0	10 ⁵	40	300	1000	500
4 (比較例)	金属圧粉	5	2.1	10 ²	150	1500	8000	—
11 (本発明)	Al ₂ O ₃	9	1.2	10 ⁵	40	350	980	480
12 (比較例)	—	9	2.0	10 ⁴	80	800	2100	3500
13 (本発明)	Al ₂ O ₃ (ホットプレス)	9	1.5	10 ⁵	45	350	1100	600
21 (本発明)	Al ₂ O ₃ (高活性化)	7.5	0.8	10 ⁵	20	380	2000	900
22 (比較例)	—	7.5	1.8	10 ⁴	70	1300	6000	10000
23 (本発明)	Al ₂ O ₃ (ホットプレス)	7.5	0.8	10 ⁵	20	350	1800	800
31 (本発明)	Y ₂ O ₃ (高活性化)	9	1.0	10 ⁵	40	480	1300	700
41 (本発明)	Al ₂ O ₃ (高活性化)	9	2.0	10 ⁵	35	450	1200	600

【0116】表1に示される結果から本発明の効果が明らかである。また、アニール後のサンプルでは、サンプルNo. 1、No. 3ではコアロスの改善がみられるのに対し、サンプルNo. 2ではアニールによってコアロス特性が悪化していることもわかる。なお、サンプルNo. 1、No. 3の相対密度は95%以上であった。

【0117】実施例2

下記の軟磁性金属粒子と、非磁性金属酸化物と、高抵抗軟磁性物質とを用意した。

【0118】軟磁性金属粒子

組成 (重量%) : Fe₈₀Si₁₀Al₁₀

BS : 11 kg

Hc : 0.1 Oe

μ_i (直流) : 30000

平均粒径 : 87 μm

【0119】非磁性金属酸化物

α -アルミナ

50 平均粒径 0.2 μm

【0120】高抵抗軟磁性物質

Mg-Znフェライト（共沈法）

Bs : 2.0 kG

Hc : 1.0 Oe

 μ_i (100kHz) : 1500 ρ : $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 平均粒径 : 0.04 μm

【0121】次いで実施例1と同様にして、メカノフュージョンにより、被覆を行ない、コート粒子を得た。この場合、メカノフュージョンに際しては、上記した回転ケーシング内周面にて、粉体を圧縮およびかきとる方式で行ない、金属酸化物では混合時間40分、回転数1500 rpm、高抵抗軟磁性物質では混合時間30分、回転数1500 rpmとした。使用量比は、軟磁性金属：金属酸化物：高抵抗軟磁性物質の重量比で193：1：6であった。

【0122】次いで、図2に示されるプラズマ活性化焼結装置10を用いてプラズマ活性化焼結を行ない、本発明の複合軟磁性材料（サンプルNo. 11）を得た。

【0123】プラズマ発生方式および焼結条件は下記のとおりである。

【0124】

プラズマ発生方式：パルス幅30 msecのパルス電流

プレス圧力：2000 kg/cm²

プラズマ発生時間：1分

プラズマ雰囲気： 10^{-3} Torr

焼結時の最高温度：700℃

最高温度での保持時間：1分

電流：2000 A

焼結雰囲気： 5×10^{-3} Torr

【0125】得られたサンプルNo. 11の表面の磁区構造を観察したところ、高抵抗軟磁性物質の介在層は磁性を有していることが確認された。また、実施例1と同様に非磁性金属酸化物を介在させないサンプルNo. 12を作製した。

【0126】また、前記のNo. 12のメカノフュージョンによるコート粒子をホットプレス焼結して、本発明の複合軟磁性材料（サンプルNo. 13）を得た。焼結温度は800℃、保持時間は1時間、圧力は2 t/cm²とした。焼結雰囲気は真空中（ 5×10^{-3} Torr）とした。

【0127】得られたサンプルNo. 11～No. 13に対し、実施例1と同様に、Bs、Hc、 ρ およびコアロスを測定した。結果は前掲の表1に併記する。

【0128】表1に示される結果から本発明の効果が明らかである。なお、サンプルNo. 11、No. 13の相対密度は95%以上であった。

【0129】実施例3

実施例1と同様にして、メカノフュージョン被覆とプラズマ活性化焼結とを行なって本発明の複合軟磁性材料（サンプルNo. 21）を製造した。

【0130】軟磁性金属粒子

組成（重量%）：Fe₈₀、Ni₇、Mo₃、Mn₁₀

Bs : 8 kG

Hc : 0.005 Oe

 μ_i （直流）：80000平均粒径：30 μm

【0131】非磁性金属酸化物

 α -アルミナ平均粒径0.2 μm

【0132】高抵抗軟磁性物質

Ni-Znフェライト

Bs : 3 kG

Hc : 1 Oe

 μ_i (100kHz) : 2000 ρ : $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 平均粒径：0.05 μm

【0133】プラズマ活性化焼結の条件

プラズマ発生方式：パルス幅30 msecのパルス電流

プレス圧力：2000 kg/cm²

プラズマ発生時間：1分

焼結時の最高温度：700℃

最高温度での保持時間：1分

電流：2000 A

雰囲気：大気

【0134】得られたサンプルNo. 21およびこれに実施例1と同様非磁性酸化物層を介在させないサンプルNo. 22に対し実施例1と同様にして、Bs、Hcおよび ρ およびコアロスを測定した。結果は前掲の表1に示されるとおりである。

【0135】なお、表1には、サンプルNo. 22のメカノフュージョンによるコート粒子をホットプレス焼結して得たサンプルNo. 23の結果が併記される。焼結温度は800℃、保持時間は1時間、圧力は2 t/cm²、焼結雰囲気は真空中（ 5×10^{-3} ）である。これより、本発明の効果は明らかである。なお、サンプルNo. 21、No. 23の相対密度は95%以上であった。

【0136】実施例4

実施例1の非磁性金属酸化物を、 α -アルミナからY₂O₃に変えたほかは、実施例1と同様にしてサンプルNo. 31を得、同様の測定を行なった。Y₂O₃の平均粒径は、0.2 μm とした。結果を前掲の表1に併記する。これより良好な結果を示すことがわかる。なお、サンプルNo. 31の相対密度は95%以上であった。

【0137】実施例5

実施例1のサンプルNo. 1の軟磁性金属粒子の平均粒径を28.5 μm としたほかは、実施例1と同様にしてサンプルNo. 41を得、同様の測定を行なった。結果を前掲の表1に併記する。これより良好な結果を示すことがわかる。なお、サンプルNo. 41の相対密度は95%以上であった。

【0138】なお、軟磁性金属粒子や高抵抗軟磁性物質を種々かえて、サンプルを製造したところ前記と同等の結果が得られた。

【0139】実施例6

実施例1の軟磁性金属（センダスト）粒子を用い、これを表2に示すような条件で空气中で熱処理（拡散コーティング）を行ない拡散層を形成した。ただし、軟磁性金属粒子の平均粒径は表2に示すとおりである。

【0140】また、拡散層の厚さは、酸素のガス分析を行なって酸素量を測定して求め、結果を表2に示した。この結果は、AES、ESCA、SIMS等からも支持されるものである。

【0141】また、拡散層は、元素分析、X線回折の結果から、 α -Al₂O₃の含有量が80%程度であると考えられる。

【0142】次いで、実施例1と同じNi-Znフェライト（高抵抗軟磁性物質）を用い、混合時間30分、回転数1500rpmの条件で実施例1と同様に図1に示される装置にてメカノフュージョンにより、前記の拡散層を有する軟磁性金属粒子の表面を高抵抗軟磁性物質で被覆し、コート粒子を得た。この場合、拡散層を有する軟磁性金属：高抵抗軟磁性物質の重量比は2：98である。このときの高抵抗軟磁性物質の被覆層の厚みは0.

5 μ mであった。

【0143】次いで、これらの各コート粒子を用い、表2に示されるように、ホットプレス焼結あるいはプラズマ活性化焼結により焼結して焼結体を得、実施例1と同様のトロイド体とした。そして、各焼結体を650℃で1時間、空气中で熱処理（アニール）し、サンプルNo. 61～No. 66を得た（表2）。

【0144】なお、上記におけるホットプレス焼結は、800℃で1時間、2t/cm²の加圧下、真空中（5×10⁻³Torr）で行なうものとし、プラズマ活性化焼結は実施例1と同様に行なうものとした。

【0145】これらのサンプルNo. 61～No. 66について、実施例1と同様に、Bs、Hc、 ρ およびコアロス測定した。結果は表2に示されるとおりである。なお、コアロス（100kHz）についてはアニール前のサンプルに対しても測定を行なった。これについても表2に併記する。また各サンプルの表面の磁区構造を観察したところ、高抵抗軟磁性物質の層は磁性を有していることが確認された。また、いずれのサンプルも相対密度95%以上であった。

【0146】

【表2】

表 2

21

サンプル No.	粒径	軟磁性金属粒子		拡散層 O ₂ 量 (ppm)	焼結法	Bs (kG)	Hc (Oe)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	コアロス (kW/m ²)			
		温度 ℃	熱処理 時間						10kHz	50kHz	100kHz	100kHz (7- μ 前)
6 1	61 μm	500	20分	280	ネット/ス	9	0.7	10 ⁵	40	320	900	1600
6 2	61 μm	600	15分	560	ネット/ス	9	0.7	10 ⁵	80	750	2000	3000
6 3	61 μm	600	15分	560	フラス 活性化	9	0.8	10 ⁵	60	400	1000	1800
6 4	61 μm	750	10分	1110	ネット/ス	9	0.8	10 ⁵	25	200	500	2400
6 5	28 μm	750	10分	1410	ネット/ス	9	1.0	10 ⁵	20	180	430	1000
6 6	28 μm	750	60分	1640	ネット/ス	9	1.0	10 ⁵	15	170	350	1100

22

(12)

特開平5-109520

【0147】表2に示される結果から本発明の効果が明らかである。なお、サンプルNo. 64について、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による断面電子顕微鏡写真を図3に示す。図3から、センダスト (Sendust) 1とフェライト (ferrite) 3との間に拡散層2が介在しており、いずれも緻密な層を形成していることがわかる。

【0148】

【発明の効果】本発明の複合軟磁性材料は、軟磁性金属

と、高抵抗軟磁性物質の間に非磁性酸化物を介在させたことにより、軟磁性金属の特徴である高飽和磁束密度、高透磁率および高抵抗軟磁性物質の特徴である高電気抵抗率を有する。このため、磁心等の軟磁性材料として優れた軟磁気特性を有し、しかも高周波数領域での渦電流損失を格段と減少させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の複合軟磁性材料の製造に用いるメカノ

23

24

フュージョンによる被覆装置の1例が示される断面図である。

【図2】本発明の複合軟磁性材料の製造に用いるプラズマ活性化焼結装置の1例が示される断面図である。

【図3】粒子構造を示す図面代用写真であり、本発明の複合軟磁性材料のTEM観察による断面電子顕微鏡写真である。

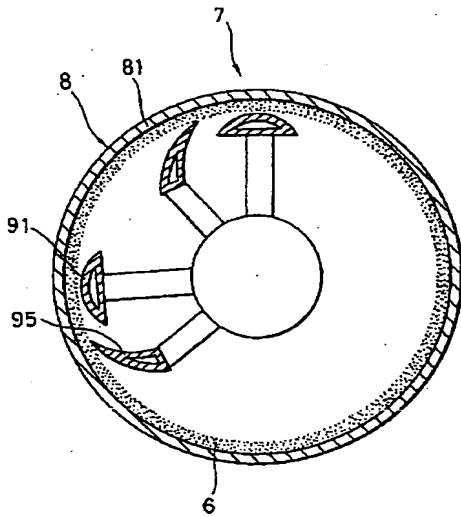
【符号の説明】

- 1 センダスト (Sendust)
- 2 拡散層
- 3 フェライト (ferrite)

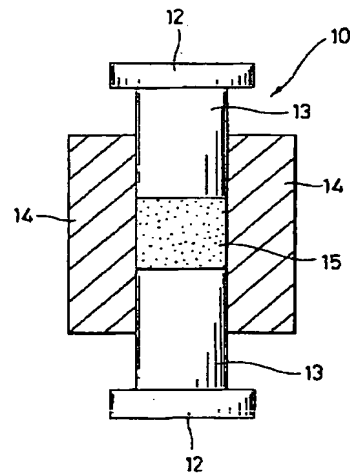
- * 10 プラズマ活性化焼結装置
- 12 電極
- 13 バンチ
- 14 型枠
- 15 コート粒子
- 6 粉体層
- 7 メカノフュージョン被覆装置
- 8 ケーシング
- 91 摩擦片
- 10 95 かき取り片

*

【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成4年1月9日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】 前記非磁性金属酸化物の被覆の厚さが、 $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ である請求項3に記載の複合軟磁性材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】(5) 前記非磁性金属酸化物の被覆の厚さが、 $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ である上記(3)または(4)に記載の複合軟磁性材料。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正内容】

【0109】得られたサンプルNo. 1の表面の磁区構造を観察したところ、介在層のうち、高抵抗軟磁性物質の層は磁性を有していることが確認された。なお、焼結体は、外径 16 mm ×内径 6 mm ×厚さ 4 mm のトロイド体とした。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正方法】変更

【補正内容】

【0135】なお、表1には、サンプルNo. 21のメカノフュージョンによるコート粒子をホットプレス焼結して得たサンプルNo. 23の結果が併記される。焼結温度は 800°C 、保持時間は1時間、圧力は 2 t/cm^2 、焼結雰囲気は真空中($5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$)である。これより、本発明の効果は明らかである。なお、サンプルNo. 21、No. 23の相対密度は95%以上であった。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0142

【補正方法】変更

【補正内容】

【0142】次いで、実施例1と同じNi-Znフェライト（高抵抗軟磁性物質）を用い、混合時間30分、回転数1500rpmの条件で実施例1と同様に図1に示される装置にてメカノフュージョンにより、前記の拡散*

*層を有する軟磁性金属粒子の表面を高抵抗軟磁性物質で被覆し、コート粒子を得た。この場合、拡散層を有する軟磁性金属：高抵抗軟磁性物質の重量比は98：2である。このときの高抵抗軟磁性物質の被覆層の厚みは0.5μmであった。

【手続補正書】

【提出日】平成4年1月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】また、用いる軟磁性金属粒子の平均粒径

は、5～100μmが好ましい。平均粒径が小さくなると、保磁力が大きくなり、ヒステリシスロスが大となり、コアロスが大きくなってしまふ。また、透磁率の絶対値が大きくなってしまふ。なお、平均粒径は、レーザ散乱法によって測定した粒径のヒストグラム中、粒径の小さい方からの粒子の重量が、総重量の50%に達する50%粒径D₅₀である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.